

**HYDROFORMILATION OF OLEFIN**

**Patent number:** JP63222139  
**Publication date:** 1988-09-16  
**Inventor:** MIYAZAWA CHIHIRO; MIKAMI HIROSHI; TSUBOI AKIO; HAMANO KATSUHIDE; OMORI YASUAKI  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM IND  
**Classification:**  
- **international:** B01J31/24; C07C27/22; C07C31/02; C07C45/50;  
C07C47/02  
- **european:**  
**Application number:** JP19870054750 19870310  
**Priority number(s):** JP19870054750 19870310

**Report a data error here****Abstract of JP63222139**

**PURPOSE:** To control lowering of catalytic activity, by circulating the residual liquid after collecting produced aldehyde by adding a trivalent organic phosphorus compound to a hydroformylation reaction product liquid of olefin and distilling the mixture. **CONSTITUTION:** An olefinic compound is subjected to hydroformylation reaction with carbon monoxide and hydrogen in a catalyst liquid containing Rh and oxide of trivalent organic phosphorus compound (e.g. triphenylphosphine oxide) and a trivalent organic phosphorus compound at an amount of phosphorus is trivalent state of 1-20atm. based on 1atm. Ru is added to the resultant reaction product liquid and the mixture is distilled to collect the produced aldehyde. A peroxide produced by bringing an olefinic compound into contact with an oxygen-containing gas at <=120 deg.C is added to the residual liquid of distillation and the residual liquid is subjected to oxidation treatment to convert the trivalent organic phosphorus compound contained in the liquid into oxide thereof and the oxide is circulated to the reaction system of hydroformylation.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-222139

⑫ Int.Cl.<sup>1</sup>C 07 C 47/02  
B 01 J 31/24  
C 07 C 27/22

識別記号

庁内整理番号

8018-4H  
Z-7158-4G  
7457-4H※審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月16日

⑭ 発明の名称 オレフィンのヒドロホルミル化方法

⑮ 特願 昭62-54750

⑯ 出願 昭62(1987)3月10日

⑰ 発明者 宮沢 千尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

⑰ 発明者 三上 洋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

⑰ 発明者 坪井 明男 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

⑰ 発明者 浜野 克英 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

⑯ 出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑯ 代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

最終頁に続く

## 明細書

ミル化方法。

## 3 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はオレフィンのヒドロホルミル化方法に関する。詳しくは、本発明はロジウムと三価の有機リソウム化合物のオキシドとを含む触媒を用いてオレフィンのヒドロホルミル化反応を連続的に実施するための改善された方法に関する。

〔従来の技術〕

オレフィン性化合物を触媒の存在下に一酸化炭素及び水素とヒドロホルミル化反応させてアルデヒドを製造する方法はよく知られている。特に、分岐を有するオレフィン性化合物のヒドロホルミル化法においては三価の有機リソウム化合物のオキシドで修飾したロジウム触媒を用いてヒドロホルミル化反応を行ない、得られた反応生成物に三価の有機リソウム化合物を添加して蒸留し、生成アルデヒドを留出させて取得し、一方、ロジウム触媒を含む缶出液をヒドロホルミル化反応系へ循環する方法が特開昭59-76034号。

## 1 発明の名称

オレフィンのヒドロホルミル化方法

## 2 特許請求の範囲

(1) ロジウムと三価の有機リソウム化合物のオキシドとを含む触媒液中でオレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素とヒドロホルミル化反応させ、得られる反応生成液に三価の有機リソウム化合物を添加して蒸留し、生成アルデヒドを留出させて取得し、一方ロジウムを含有する残留液をヒドロホルミル化反応系に循環させることを含むヒドロホルミル化方法において、オレフィン性化合物を130°C以下の温度で酸素含有ガスと接触させて生成させたオレフィン性化合物の過酸化物によって該残留液を酸化処理して該残留液中に含有される三価の有機リソウム化合物をそのオキシドに転化したのちヒドロホルミル化反応の反応系に循環させることを特徴とするオレフィンのヒドロホル

特開昭59-95295号等で提案されている。

[発明が解決しようとする問題点]

上記提案方法においてはヒドロホルミル化反応で得られたロジウム及び三価の有機リン化合物を含む触媒を含有する反応生成液を三価の有機リン化合物の存在下で蒸留して、生成アルデヒドを留出させて取得し、一方該触媒を含有する残留液を過酸化物と共にヒドロホルミル化反応系へ循環させて連続的に反応を行うことが開示されている。しかしながら該方法では、上記した過酸化物の一部が残留液と共にヒドロホルミル化反応系に循環され、用いる過酸化物によってはヒドロホルミル化反応の反応成績に悪い影響を与えることが判明した。

[問題点を解決するための手段]

本発明者等は上記実情に鑑み、その問題点を解決するべく観察検討した結果、過酸化物として、オレフィン性化合物を特定の濃度で酸素含有ガスと接触させて生成させたオレフィン性化合物の過酸化物を用いて、上記残留液を酸化処

方法に存する。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明方法におけるヒドロホルミル化反応の工程は常法に従って行なわれる。即ち、ロジウム及び三価の有機リン化合物のオキシドを含む触媒液に、オレフィン性化合物と一酸化炭素および水素とを供給することにより行なわれる。触媒液としては、通常、生成アルデヒドの蒸留工程から得られるロジウムを含む残留液が使用されるが、所望により触媒を追加供給することができる。新たな触媒の調製は、ヒドロホルミル化反応工程にロジウム化合物及び所望により三価の有機リン化合物のオキシドを添加して常法により反応系内で調製することもできるが、予めロジウム化合物と三価の有機リン化合物のオキシドとを溶媒中で一酸化炭素により活性化処理したものをお反応系に添加するのが好ましい。

触媒の調製に用いるロジウム化合物としては、例えば硝酸ロジウム、硫酸ロジウム等の無機酸塩；酢酸ロジウム、硫酸ロジウムナトリウム、

理して該残留液に含有される三価の有機リン化合物をそのオキシドに転化した後、ヒドロホルミル化反応系に循環させてヒドロホルミル化反応に供する場合には反応に影響を与えないことを見出して本発明を完成した。

即ち本発明の要旨は、ロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとを含む触媒液中でオレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素とヒドロホルミル化反応させ、得られる反応生成液に三価の有機リン化合物を添加して蒸留し、生成アルデヒドを留出させて取得し、一方、ロジウムを含有する残留液をヒドロホルミル化反応系に循環させることを含むヒドロホルミル化方法において、オレフィン性化合物をノンオーフ以下の温度で酸素含有ガスと接触させて生成させたオレフィン性化合物の過酸化物によって該残留液を酸化処理して該残留液中に含有される三価の有機リン化合物をそのオキシドに転化したのちヒドロホルミル化反応の反応系に循環させることを特徴とするオレフィンのヒドロホルミ化

リンゴ酸ロジウムカリウム等の有機酸塩；  
 $[RhL_4]X_2$ 、 $[RhL_2H_2O]X_2$ 、 $[RhL_2(OH)]X_2$ 、  
 $[RhL_2(NO_3)]X_2$ 、 $[Rh(Py)_3(NO_3)_2]$ （式中 $X$ は  
 $NO_3^-$ 、 $OH^-$ 、 $\text{Cl}^-(SO_4^{2-})$ を表わし、 $L$ は $NH_3$ を、  
 $Py$ はピリジンを表わす）等のアミン錯塩などがあげられる。なかでも硝酸ロジウムおよび酢酸ロジウムが好適に用いられる。

三価の有機リン化合物のオキシドとしては、例えばトリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド、トリアニシルホスフィンオキシド等のアリールホスフィンオキシド；トリプチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等のアルキルホスフィンオキシド；アルキル基とアリール基とを併せもつアルキルアリールホスフィンオキシド；トリフェニルホスフィットオキシド（リン酸トリフェニル）、トリトリルホスフィットオキシド；トリエチルホスフィットオキシド、トリプロピルホスフィットオキシド、トリブチルホスフィットオキ

シド等のアルキルホスフィットオキシド；アルキル基とアリール基とを併せもつアルキルアリールホスフィットオキシド；ビス(ジフェニルホスフィノ)メタンジオキシド。1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンジオキシド。1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンジオキシド。1,2-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)シクロブantanジオキシド。2,3-0-イソプロピリデン-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンジオキシド等の多価ホスフィンオキシド等が挙げられる。

これらの三価の有機リン化合物のオキシドは、ヒドロホルミル化反応の系内において、ロジウム／原子に対しオキシドの状態のリンが10～50原子となるように存在させるのが好ましい。オキシドの状態のリンが少なすぎると触媒の安定性が低下するし、逆にリンが多すぎるとヒドロホルミル化反応の速度が低下する。

反応帯域中での触媒濃度はロジウムとして過

；並びにこれらの二重結合異性体が挙げられる。また上記以外に、プロピレン、ブテン、イソブチレン等の低級オレフィンの二量体～四量体のようなオレフィンオリゴマー異性体混合物。さらにアリルアルコール、アクロレインアセタール、ビニルアセテート、ステレン、アルキルビニルエーテル等の置換オレフィン類を用いることもできる。特に本発明は、ナフサの熱分解又は重軽質油の接触分解から多量に得られる炭素数4の留分（以下、BB留分という。）を二量化して得られる炭素数5のオレフィン異性体混合物のヒドロホルミル化に有利に適用される。何故なら、有機ホスフィンで修飾したロジウム触媒を用いる場合と歴なり。ロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとを含む触媒を用いる本発明方法においては、これらの分枝を有する内部オレフィンないしこれを主体とする異性体混合物を原料とする場合でも、反応が速やかに進行するからである。

溶媒としては、触媒を溶解し、かつ反応に悪

常ノ～500ppmノム。好ましくは2～100ppmノムである。

ヒドロホルミル化反応に供するオレフィン性化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ベンゼン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の直鎖ローオレフィン類；2-ブテン、2-ベンゼン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、3-オクテン、3-オクテノ等の直鎖内部オレフィン類；イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ベンゼン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、3-メチル-1-ヘプテン、4-メチル-1-ヘプテン等の分枝ローオレフィン類；2,3-ジメチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ベンゼン、2,4-ジメチル-1-ベンゼン、2,3-ジメチル-1-ヘキセン、2,4-ジメチル-1-ヘキセン、2,5-ジメチル-1-ヘキセン、3,4-ジメチル-1-ヘキセン等の多分枝ローオレフィン類

影響を与えないものであれば、任意のものを用いることができる。例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジエチルフタレート、ジオクチルフタレート等のエステル類が用いられる。またヒドロホルミル化反応により生成したアルデヒド類を溶媒とすることもできる。

反応温度は高い方が反応速度の点では有利であるが、高溫に過ぎると触媒が分解する恐れがあるので、通常50～190℃、特に100～150℃で反応を行なうのが好ましい。

一酸化炭素及び水素ガスとしては水素と一酸化炭素とのモル比率が1/5～10/1、特に1/2～5/1の範囲の水性ガスが好ましい。水性ガスの分圧としては20～500mmHgの

範囲が用いられ、好ましくは50～300ppmの範囲である。

反応は連続方式及び回分方式のいずれでも行なうことができる。

次いでヒドロホルミル化反応工程の反応液に、三価の有機リン化合物を添加したのち蒸留して反応により生成したアルデヒドないしアルコールを留出させる。三価の有機リン化合物としては、ヒドロホルミル化反応の触媒液中のオキシドに対応するものを用いるのが好ましい。通常はトリフェニルホスフィン、トリプチルホスフィン等が用いられる。三価の有機リン化合物は反応液中のロジウム触媒に配位してこれを安定化させる。三価の有機リン化合物は、ロジウム／原子に対し三価の状態のリンが1原子以上となるよう添加する。しかし多量に使用しても触媒の安定性が使用量に比例して高まるわけではないので、通常はロジウム／原子に対し三価の状態のリンが1～10原子、好ましくは1～20原子となるように添加する。

酸化物は、オレフィン性化合物。特にヒドロホルミル化反応の原料であるオレフィン性化合物を120℃以下、好ましくは20～100℃の温度で通常0.01～10時間程度、酸素含有ガス、例えば、1容量%以上の酸素を含有するガス又は空気等と接触させることにより得られたものである。例えばオレフィン性化合物として上記したBB留分を定量化して得られる炭素数8のオレフィン異性体混合物を用いる場合には、該炭素数8のオレフィン異性体混合物に酸素含有ガスを吹き込みながら、20～100℃の温度で0.01～10時間酸化処理することにより、該オレフィン異性体混合物の一部を過酸化物に転化させる。そしてこの過酸化物を含むオレフィン異性体混合物を上記残留液に供給してこれを酸化処理して、含有される三価の有機リン化合物をそのオキシドに転化させたのち、ヒドロホルミル化反応の反応系に循環させる。

上記オレフィン性化合物の過酸化物への酸化処理温度が120℃より高い場合には、生成し

三価の有機リン化合物を添加したヒドロホルミル化反応の反応液は、常法により蒸留して生成したアルデヒドやアルコール等の沸点留分と、ロジウム触媒を含む高沸点留分とに分離する。反応液中のロジウム触媒は三価の有機リン化合物により安定化されているので、フラッシュ蒸留、常圧蒸留、減圧蒸留及びこれらの組合せなど、任意の蒸留方式を用いることができる。また蒸留温度は通常200℃以下、特に25～150℃が適当である。

上記蒸留の工程の残留液、即ち塔底液には、ロジウム触媒、三価の有機リン化合物等の高沸点物が含まれている。

本発明方法においては上記蒸留工程の残留液を特定の処理を行なって生成させたオレフィン性化合物の過酸化物で酸化処理して含有される三価の有機リン化合物をそのオキシドに転化したのち、ヒドロホルミル化反応の反応系に循環させる。

本発明方法に用いるオレフィン性化合物の過

た過酸化物が分解又は重結合して副生物が生成し、この副生物がヒドロホルミル化反応系において触媒活性を低下させたり、副反応生成物の生成を増加させる等反応面に悪影響を与えるので好ましくない。

上記オレフィン性化合物中の過酸化物の含有量はオレフィン性化合物中にチオシアン酸第一鉄を過剰に加えて処理すると該過酸化物により第一鉄が第二鉄に酸化されるので、生成したチオシアン酸第二鉄の量を比色分析により測定することによって定量することができる。

上記蒸留工程の残留液に添加するオレフィン性化合物の過酸化物の添加量は、該残留液中に含まれる三価の有機リン化合物全量をそのオキシドに転化するのに要する量である。従って、少なくとも上記蒸留工程で添加された三価の有機リン化合物1モルに対し5～20当量の上記過酸化物が用いられる。通常、三価の有機リン化合物1モルに対し5～20当量の上記過酸化物が用いられる。なお、上記過酸化物の1当量とは、

ノモルの% (II) を% (III) に酸化する量を意味する。

また、上記蒸留工程の残留液中には反応により副生する高沸点副生物及びリン化合物が蓄積するので、その一部を連続的ないし間欠的に系外に排出し、系内に於けるこれらの濃度を一定に維持することが好ましい。

#### [実施例]

次に本発明の実施の態様を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例1

##### (1) オクテノの合成

ナフサのクラッカーから得られるBB留分からブタジエン及びイソブテンを除去した後のC<sub>6</sub>留分（イソブテン6重量%、ノーブテン4.3重量%、ヨーブテン3.5重量%、ブタン類2.5重量%、その他1重量%の組成）をモレキュラーシーブ／3エにより脱水した。次

で圧入した後、常圧に放圧する操作を3回反復した後、130℃に昇温した。130℃に到達後、直ちに全圧が170kg/cm<sup>2</sup>となるように水性ガス（H<sub>2</sub>/CO=1）を圧入し、130℃で6時間反応を行なわせた。この間、反応により消費された水性ガスは定圧装置を経て蓄圧器から補給し、オートクレープ内を170kg/cm<sup>2</sup>に保った。反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、オクテノの転換率は98.0%であり、生成物の収率はC<sub>6</sub>のアルデヒド収率9.2%、C<sub>6</sub>のアルコール収率4.9%、高沸点副生物化率0.4%であった。

##### (2) ヒドロホルミル化反応液の蒸留

上記(1)で得られたヒドロホルミル化反応液に、反応液中のロジウムに対して9倍モルのトリフェニルホスフィンを加え、窒素ガス雰囲気中で70℃、塔頂温度110℃で単蒸留し、アルデヒドを留出させ、缶出液としてアルコールを含有する蒸留残液を得た。

いて容積10LのSUS製勝導攪拌式オートクレープに、窒素雰囲気下にて、上記した脱水後のC<sub>6</sub>留分4L、オクタン酸ニッケルのニーキサン溶液5.5g（H<sub>2</sub>含有量6wt%）及びエチルアルミニウムジクロリド11.3gを仕込み、40℃で7時間反応させた。

反応後5wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液340gを添加し、触媒を失活させた後に液々分離し、次いで常圧蒸留してオクテノを得た。

上記の反応及び蒸留を3回行なった。

##### (2) ヒドロホルミル化反応

内容積10LのSUS-316製勝導攪拌式オートクレープに上記(1)で得られたオクテノと、酢酸ロジウムのメタノール溶液（ロジウム濃度4000mg/L）を反応液中のロジウム濃度が10mg/Lとなる量添加し、更にロジウムに対して30倍モルのトリフェニルホスフィンオキシドを加え、オートクレープを密封した。オートクレープ内を窒素ガスで置換し、さらに窒素ガスを40kg/cm<sup>2</sup>まで

##### (4) オクテノ過酸化物の製造

上記(1)で得られたオクテノ100mLを内容積300mLのフラスコに仕込み、80℃の温度に保持し、5容量%の酸素を含有するガスを130mL/時の速度で吹き込み、攪拌下、3時間酸化処理して200ミリ当量/Lのオクテノ過酸化物を得た。

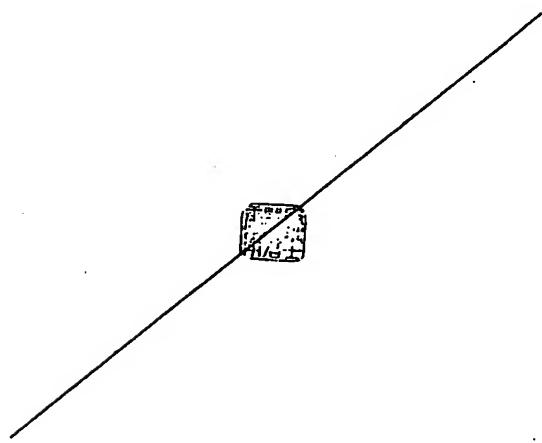
##### (5) 循環触媒液によるヒドロホルミル化反応

上記(3)で得られた蒸留残液に上記(4)で得られたオクテノ過酸化物を蒸留残渣中のトリフェニルホスフィン1モルに対し、5当量加え、窒素雰囲気中で40℃、30分間保持して酸化処理し、触媒液（循環触媒液）を得た。

内容積200mLのSUS-316製上下攪拌式オートクレープに上記(1)で得られたオクテノ及び上記循環触媒液3.3mLを供給し、上記(2)のヒドロホルミル化反応条件と同一の条件でヒドロホルミル化反応を行なった。結果を表-1に示す。

実施例3及び比較例1～2

実施例1において、上記(4)のオクタンの酸化条件を表-1に示すように変更したこと以外は同一の条件で行なった。結果を表-1に示す。



	オクタン酸化条件 反応時間 (hr)	酸化温度 (°C)	オクタン 転換率 (%)	ヒドロカルボルミル化反応成績		
				反応收率(質量%)	0,アルコール	固生生物
実施例1	3.0	60	96.1	90.0	4.1	2.0
1.2	1.2.5	100	95.9	89.8	3.9	2.2
比較例1	0.1	130	96.3	83.4	4.4	6.3
0.2	0.0.5	150	96.0	81.0	5.0	10.0

\*1) 低沸点固生物及び高沸点固生物の合計量で表示した。

#### [発明の効果]

本発明方法によりオレフィンのヒドロカルボルミル化反応における触媒の活性低下を効果的に抑制し、目的生成物の収率の低下を効果的に抑制することができる。

特許出願人 三菱化成工業株式会社  
代理人 弁理士 長谷川 一  
ほか1名

第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 31/02  
45/50

識別記号

庁内整理番号

7457-4H  
7188-4H

⑦発明者 大森 康朗 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内